

電気四重極能率を持つ分子層の $T=0$ における方向秩序

渡 辺 丕 俊

(昭和57年 9 月24日受理)

Orientational Order of the Physisorbed Molecules Caused by the Electric Quadrupole-quadrupole Interaction

Hirotoishi WATANABE

(Received September 24, 1982)

緒 言

団体表面に物理吸着した 2 原子以上を持つ分子の層の構造が、その分子配向まで含めて最近徐々にわかって来た。グラファイト上に吸着した N_2 分子を念頭におき、電気四重極間相互作用によって吸着分子がどのような方向性を持った相を作るか研究してみる。

1 序

低次元の物理の研究が進むとともに、吸着原子層の物性が盛んに調べられ、これまで多くの成果が得られている¹⁾。固体表面に吸着した原子層は、吸着した固体原子からのポテンシャルをうけるとともに、二次元的特性も持ち様々な相変化をする。代表的な例としてグラファイト上に吸着した不活性ガス原子の相は、ガス-液体転移、液体-固体転移、Kosterlitz-Thouless 転移、整合-不整合転移、方向秩序、ドメイン壁、孤立波、など様々な概念をその中に含み多彩な内容を持っている¹⁾。

こうしたものに加え H_2 や O_2 さらには N_2 や CH_4 のような二原子以上の分子の固体表面への吸着は、それらが単原子に比べ角モーメントの自由度を持つため新たな相を作ることが予想される。そして最近の実験技術の進展によりグラファイト上に吸着した N_2 の構造が徐々に明らかにされて来つつある。こうした分子層の構造の研究はいくつかの観点から興味のあるものである。これまでも H_2 , O_2 , N_2 などの分子が三次元固体を作った時の分子の方向秩序 (Orientational Order) やそれに伴った物理量の特異性については数多く研究されて来てい

る。²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾

こうした知識を参考にし A. Bourdon *et al*⁶⁾ はグラファイト上に吸着した N_2 分子の中性子散乱の実験データを N_2 分子が三角格子を作り 1-sublattice 構造を持つと仮定することにより説明しようとした。その後 C. Fuselier らは⁷⁾ 1-sublattice 構造で運動量空間の [10] 方向の分散関係を調べ、振動エネルギーが虚数となることから、その構造は不安定であることを示した。そして彼等は 2-sublattice 構造にほとんど近い 4-sublattice 構造が安定であることを求めた。彼等はポテンシャルの計算にグラファイトの炭素原子と窒素原子間および窒素原子間にはレナード・ジョーンズ ポテンシャルを、そして近接 N_2 分子間には電気四重極間ポテンシャル (EQQ) を使った。S. O Shea と M. Klein は1979年に⁸⁾、また O. Mouritsen と A. Berlinsky は1982年に⁹⁾ 分子間力の電気四重極間ポテンシャル (EQQ) だけに注目し、モンテ・カルロ法を用い N_2 分子が zig-zag 構造 (Herring bone structure) をとることを示し、第一次の order-disorder 転移をすることを述べた (Fig. 1).

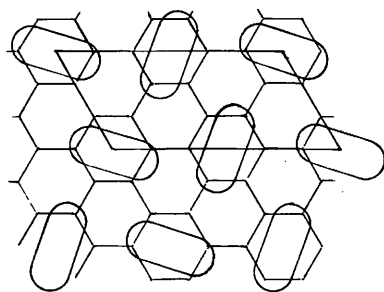


Fig. 1 グラファイト上の N_2 の Herring bone 2×1 Super Lattice

一方グラファイト上の N₂ 分子の吸着の実験ではしばらく以前に T<47K で N₂ 分子はグラファイトの表面構造に対して (√3×√3) 30° 構造をとることが知られていた¹⁰⁾. その後 J. Eckert ら¹¹⁾は中性子散乱により T<30K で N₂ 分子がグラファイト表面と整合状態にあるだけでなく、分子の方向に伴うと思われる新しい散乱ピークが見られることを観察した. 最近になり R. Diehl ら¹²⁾は低エネルギー電子回折(LEED)を使い 2×1 の超格子 herring bone structure を示した. この超格子構造の散乱強度は、30 K より 40 K 近くまで存在しているが、こうした方位構造の存在は散乱スポットが [10]と[11]方向に沿って規則的に見られなくなり、2つのグライド平面 (glide plane) があることがわかったことによっている. その後さらにR. Diehlらは¹³⁾モノレイヤーの密度が整合格子のそれに比べて1.02から1.05の間で15Kにおいて1軸性の不整合相が見られることを示した. この時の分子の方向は整合の時と同じく herring bone 構造を持っていることが2つの glide plane の存在よりわかっている.

この事より N₂ 分子を整合相よりさらにつめて吸着させた時も分子のとり得る二種の方向の角度 θ₁ と θ₂ の大きさは等しいと言える. しかしこの時の角度は、圧縮しない時の C. Fuselier ら⁷⁾の計算値である ±45° よりはずこしづれているものと期待されるのである. この一

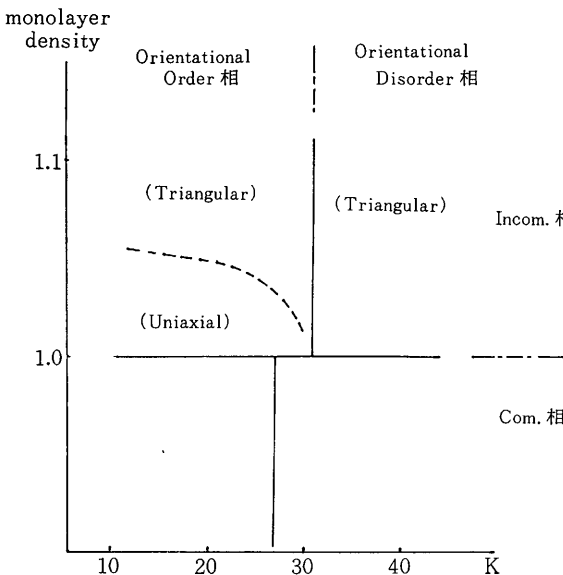


Fig. 2 温度と密度変化に対する吸着層の相変化の略図 (after R. Oiehl and S. Fain¹³⁾)

軸性の相においてグラファイト上のクリプトン相におけるようにサブトレイトと吸着層の周期の違いからドメインの形成が考えられるが、いまのところ LEED の実験では見つかっていない. さらにこれより高密度で 15 K においては三角格子を作り不整合相になることも分かった. これらをまとめると Fig. 2 のようになると考えられている. この論文においてはこうした吸着分子の方向性を持った構造はどのような原因で出来てくるのか調べてみることにする.

2 EQQポテンシャル

2原子分子である H₂, D₂ や N₂ などの分子の角運動量 J はよい量子数であり、回転のエネルギーは E_J = BJ × (J+1) で表わせる. この定数 B は H₂ では 60 cm⁻¹ (86.4 K), D₂ では 30 cm⁻¹ (43.2 K) であり、これらの分子は量子効果が大きいので、吸着分子層の計算も量子力学的取扱が必要である¹⁴⁾. ところでこれらと異なり N₂ 分子の場合は分子量が大きく古典的に扱ってよい. この節ではいろいろな配置におかれた N₂ 分子間の EQQ ポテンシャルの大きさを計算してみる.

(1) 2分子間の EQQ 相互作用

N₂ 分子間に働く電気四重極間相互作用を計算するため、N₂ を棒状電気四重極モーメントを持つと考える. Fig. 3 の(1)のような長さ 2s 一端の電荷 Q の四重極から位置座標 (r, θ, φ) におけるポテンシャルは

$$V(r, \theta, \varphi) = \frac{2Qs^2}{r^3} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \quad (1)$$

である. 電気四重極モーメントの大きさ μ_Q は

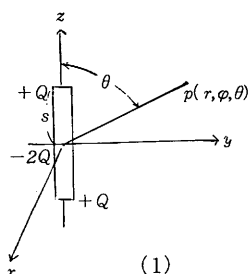
$$\mu_Q = \frac{1}{2} \langle \sum_i Q_i (2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2) \rangle = 2Qs^2 \quad (2)$$

で定義する. これらを用いて; Fig. 3 の(2)のように、原点に中心があって、(θ₁, φ₁) 方向を向いている四重極と、そこから (r, θ, φ) の位置に中心があって (θ₂, φ₂) の方向を向いている 2つの四重極の間のポテンシャルは、

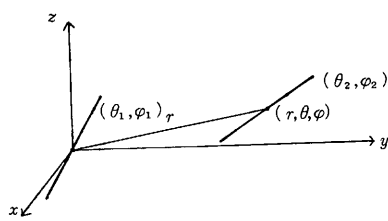
$$V = \frac{3\mu_Q^2}{4r^5} f(\theta_1, \varphi_1, \theta, \varphi, \theta_2, \varphi_2) \quad (3)$$

ただし

$$\begin{aligned} f(\theta_1, \varphi_1, \theta, \varphi, \theta_2, \varphi_2) = & -4 + \frac{17}{4} \{ \cos^2(2\theta - \theta_1 - \theta_2) + \cos^2(\theta_1 - \theta_2) \} \\ & + \frac{7}{2} \cos(2\theta - \theta_1 - \theta_2) \cos(\theta_1 - \theta_2) \\ & + 2 \{ \cos 2(2\theta - \theta_1 - \theta_2) - \cos 2(\theta_1 - \theta_2) \} \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \\ & + \frac{1}{2} \{ \cos(2\theta - \theta_1 - \theta_2) - \cos(\theta_1 - \theta_2) \}^2 \cos^2(\varphi_1 - \varphi_2) \end{aligned}$$



(1)



(2)

Fig. 3 (1)は電気四重極モーメント, (2)は2つの電気四重極モーメントとその変数

と書ける³⁾¹⁵⁾.

(4)

N_2 分子では Q の大きさは $0.47 e$, $s=0.555 \text{ \AA}$ であり $\mu_Q = -1.4 \times 10^{-28} \text{ esu cm}^2$ である²⁾と考えられている。

またグラファイト上で $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) 30^\circ$ 構造をとった時の分子間距離は $r=4.26 \text{ \AA}$ である。これらの数値の時 $\frac{3\mu_Q^2}{4r^3}$ の値は $1.05 \times 10^{-15} \text{ erg}$ である。

ここでサブストレイトからの吸着ポテンシャルが充分強く、それに対し EQQ ポテンシャルの小さい時には吸着分子はサブストレイトに平行な平面内にある⁷⁾。その時の分子間のポテンシャルは、(3), (4)式で $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ として

$$V = \frac{3\mu_Q^2}{16r^3} \left\{ -16 + 3\cos^2(\theta_1 - \theta_2) + 35\cos^2(2\theta - \theta_1 - \theta_2) + 10\cos(\theta_1 - \theta_2) \cdot \cos(2\theta - \theta_1 - \theta_2) \right\} \quad (2)$$

となる。このポテンシャルの形から、2つの分子は EQQ ポテンシャルに関しては、お互いに直交する方向を向いた方が安定である。

(2) 三角格子 1-sublattice の場合のポテンシャル

すべての四重極が同じ方向を向いていて、その中心が三角格子を作っている時、その四重極の方向を角度 θ とすると、1分子当りの EQQ ポテンシャルは

$$E = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} V_{ij} = \frac{3\mu_Q^2}{16r^3} \cdot \frac{13}{2} \quad (6)$$

となる。ここで i, j は4重極のサイトを表わしている。この式より1分子当りのエネルギーは、三角格子に対してどちらの方向を四重極が向いているかによらないことがわかる。

(3) 三角格子で 2-sublattice の場合のポテンシャル

2種類の四重極の方向を θ_1 と θ_2 とすると、この時の分子の配置は Fig. 4 のようになる。この時の1分子当りの最近接ポテンシャルは、

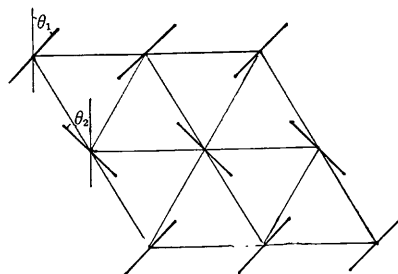


Fig. 4 2x1 の 2-Sublattice 構造

$$E = \frac{3\mu_Q^2}{16r^3} \left\{ -10 + \frac{47}{2} \cos^2(\theta_1 - \theta_2) + 35 \sin^2(\theta_1 - \theta_2) \cos(\theta_1 + \theta_2) (\cos(\theta_1 + \theta_2) + \sqrt{3} \sin(\theta_1 + \theta_2)) \right\} \quad (7)$$

となり $(\theta_1 - \theta_2)$ と $(\theta_1 + \theta_2)$ についてミニマムにすると $\theta_1 = \pm 45^\circ$ $\theta_2 = \mp 45^\circ$ をとる。この時のエネルギーは

$$E = \frac{3\mu_Q^2}{16r^3} \left\{ -27 \frac{1}{2} \right\} \quad (8)$$

となる。Fig. 5 に $\theta_1 - \theta_2 = 90^\circ$ に固定し $\theta_1 + \theta_2$ を変化した時のエネルギーの変化を图示した。

(4) 四角格子の場合

最近接の EQQ ポテンシャルを最小にするのは相隣る四重極が直交すればよいのであるから、四角格子を分子が作った時は、この層は 4-sublattice の方向格子となっている。

3 圧縮され一軸性不整合になった時のポテンシャル

吸着分子 N_2 がグラファイト表面に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の三角格子を作って吸着した状態よりもさらに分子を吸着させると、1で述べたように実験では一軸性の不整合状態を示す¹³⁾。さらに LEED の散乱スポットは2つの glide

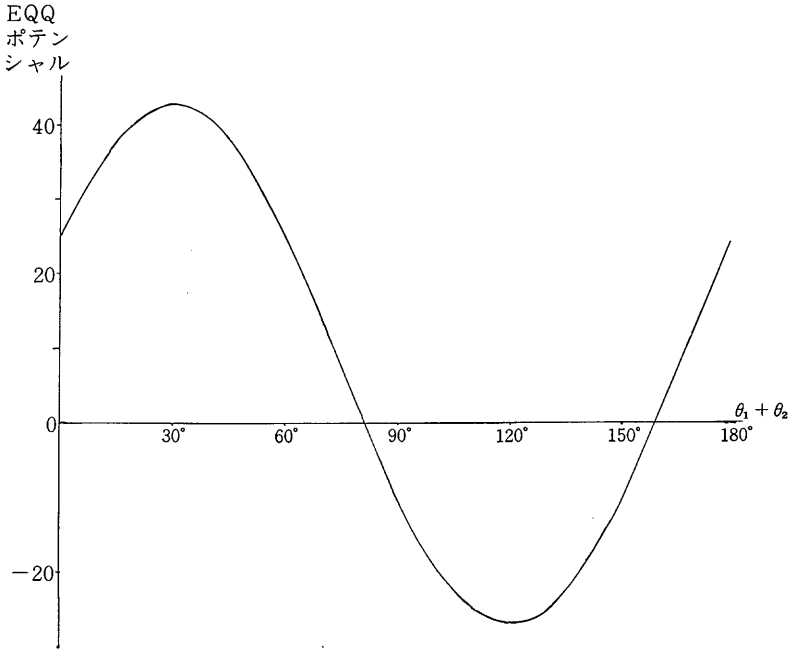


Fig. 5 2-Sublattice の時の分子当りの EQQ エネルギー, $\theta_1 - \theta_2 = 90^\circ$ に個定した時の $(\theta_1 + \theta_2)$ に対するポテンシャルの大きさのグラフ. ポテンシャルの単位は $(3\mu_0^2/16r^5)$

平面の存在を示し, 吸着分子の方向に関しての対称性が保たれていることがわかる. こうした実験事実を踏まえ, 三角格子は3つの一軸性の圧縮方向が考えられるが, それらの EQQ ポテンシャルの大きさについての評価を行ってみる. 2の計算から平面内に束縛された吸着分子が三角格子を作るときには, 2-sublattice 構造をとりやすいことがわかったので, この構造を一方向に圧縮した時の EQQ ポテンシャルを求めることとする.

(a) 2-sublattice 三角格子を Fig. 6 (1) のように圧縮した時を考える. 一つの三角格子の一頂点が l の距離だけ内側に入り, Fig. 6 の (2) のように θ の角度だけその頂点を挟む辺がもとの三角形の内側にまげられたとする. この時 θ の展開で一次までのエネルギーを求めると

$$\begin{aligned}
 E = & \frac{3\mu_0^2}{32r^5} \left[-20 + 12 \cos^2(\theta_1 - \theta_2) \right. \\
 & + 70 \cos^2\left(\frac{4}{3}\pi - \theta_1 - \theta_2\right) \\
 & + 35 \left\{ (2 \cos^2(\theta_1 - \theta_2) - 1) \cos 2(\theta_1 + \theta_2) \right. \\
 & + \left. \cos 2\left(\frac{2}{3}\pi - \theta_1 - \theta_2\right) \right\} + 5\theta \left\{ 12\sqrt{3} \right. \\
 & + 6\sqrt{3} \cos^2(\theta_1 - \theta_2) \\
 & + 35\sqrt{3} \left. \left((2 \cos^2(\theta_1 - \theta_2) - 1) \cos 2(\theta_1 + \theta_2) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \cos 2\left(\frac{2}{3}\pi - \theta_1 - \theta_2\right) \right) \right]
 \end{aligned}$$

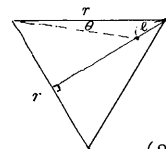
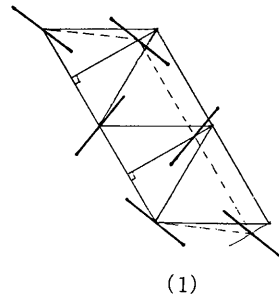


Fig. 6 一軸性不整合の一つの圧縮方向とその変数のとり方

$$\begin{aligned}
 & + 12\sqrt{3} \cos(\theta_1 - \theta_2) \cos\left(\frac{1}{3}\pi - \theta_1 - \theta_2\right) \\
 & - 28 \left\{ (2 \cos^2(\theta_1 - \theta_2) - 1) \sin 2(\theta_1 + \theta_2) \right. \\
 & \left. + \sin 2\left(\frac{2}{3}\pi - \theta_1 - \theta_2\right) \right\} \left. \right\} \quad (9)
 \end{aligned}$$

ここで r は整合の時の三角形の一辺の長さ, θ_1 と θ_2 は

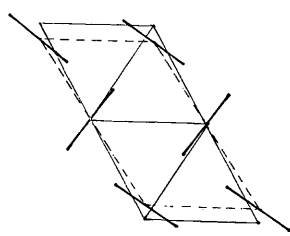
分子の2種類の方位角を表わす。θ₁ と θ₂ について最小のエネルギーとなるように求めると、角度に関してのズレは

$$\begin{cases} \theta_1 + \theta_2 = \frac{11}{8}\theta \\ \theta_1 - \theta_2 = \frac{\pi}{2} + \frac{15\sqrt{3}}{82}\theta \end{cases} \quad (10)$$

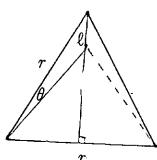
となる。その時の1分子当りのエネルギーは

$$E = \frac{3\mu_0^2}{16r^5} \left(-27\frac{1}{2} - \frac{265}{4}\sqrt{3}\theta \right) \quad (11)$$

である。



(1)



(2)

Fig. 7 一軸性不整合 圧縮の変数のとり方

(b) 第二番目の圧縮方向として Fig. 7 (1) のような場合を考える。この時も(a)と同様に Fig. 7 (2) のような変数を使って書くと

$$\begin{aligned} E = \frac{3\mu_0^2}{32r^5} & \left[15 + 12 \cos^2(\theta_1 - \theta_2) - 70 \cos^2(\theta_1 + \theta_2) \right. \\ & + 70 \cos 2(\theta_1 + \theta_2) \cos^2(\theta_1 - \theta_2) \\ & + 10\sqrt{3}\theta \left\{ 3 + 6 \cos^2(\theta_1 - \theta_2) - \frac{63}{2} \cos 2(\theta_1 + \theta_2) \right. \\ & \left. \left. - 6 \cos(\theta_1 + \theta_2) \cos(\theta_1 - \theta_2) \right\} \right] \quad (12) \end{aligned}$$

と求まる。θ₁ と θ₂ についてエネルギーを最小にすると

$$\begin{cases} \theta_1 + \theta_2 = 0 \\ \theta_1 - \theta_2 = \frac{\pi}{2} - \frac{15\sqrt{3}}{41}\theta \end{cases} \quad (13)$$

の時に

$$E = \frac{3\mu_0^2}{16r^5} \left(-27\frac{1}{2} - \frac{285\sqrt{3}}{2}\theta \right) \quad (14)$$

となる。(11)式と比べると(a)に比べ(b)の方がEQQに関する圧縮エネルギーを減少させることがわかる。またこの時には、θ₁+θ₂=0を保っているため、2つの glide plane が存在できる。

4 まとめ

N₂ 分子のような電気四重極モーメントを持つ分子が、グラファイト面上などに物理吸着をして三角格子を作った時、それらは2×1の超格子を作るという最近のいくつかの論文の結果を確かめた¹²⁾¹³⁾。さらに吸着子の数を増した時には一軸性の不整合格子となり、分子の配向は変わるもののある種の分子方向の対称性は保たれ、実験に表われた2つの glide plane の存在の理由が明らかになった。しかしサブストレイトのポテンシャルに対し吸着分子の位置が不整合となれば、当然その影響は分子の配向にも表われてくると考えられるが、この論文ではそれは計算に入れてない。またさらに密に分子を吸着させた時これらの分子はもはやサブストレイトと平行な面内にとどまらず次第に立ち上がってくるのが考えられるが、計算が相当複雑になるためここではその評価も行われていない。また不整合状態の有限温度の問題も、ドメイン壁の形成と合せて研究が必要である。これからこうした物理吸着分子の実験がさらに進むことが期待されるが、方向性をもったポテンシャルの影響がどのように吸着分子層の構造に表われてくるのか興味あるところである。

参考文献

- 1) 例えば *ordering in Two Dimensions* : (edited by S. K. Sinha) North-Holland, 1980
- 2) J. C. Raich, N. S. Gillis and A. B. Anderson : The Jour. of Chem. Physics. **Vol 61**, No. 4. 1399. 1974
- 3) H. M. James and J. C. Raich : Phys. Rev. **Vol 162**, 3 649. 1967
- 4) H. M. James : phys. Rev. **Vol 167**, 3 862. 1968
- 5) A. B. Harris : J. of Appl. Phys. **Vol 42**, 4. 1574. 1971
- 6) A. Bourdon, C. Marti and P. Thorel : Phys. Rev. Lett. **Vol 35**, 8. 544. 1975
- 7) C. R. Fuselier, N. S. Gillis and J. C. Raich : Solid State Com. **Vol 25**. 747, 1978
- 8) S. F. O'Shea and M. L. Klein : Chem. Phys.

- Lett. **Vol 66, 2** 381, 1979
- 9) O. G. Mouritsen and A. J. Berlinsky : Phys. Rev. Lett. **48**, 181, 1982
- 10) J.K. Kjems, L. Passel, H. Taub, J. G. Dash and A. D. Novaco : Phys. Rev. **B 13**. 1446, 1976
- 11) J. Eckert, W.D. Ellenson, J. B. Hastings and L. L. Passel : Phys. Rev. Lett. **43**. 1929, 1979
- 12) R. D. Diehl, M. F. Toney and C. Fain : Phys. Rev. Lett. **Vol 48**, 177, 1982
- 13) R. D. Diehl and S. C. Fain to be published in Phys. Rev. B Rapid Com. 1982
- 14) A. B. Harris and A. J. Berlinsky : Can. J. Phys. **Vol 57**. 1852, 1979
- 15) T. Nakamura : Prag. Theo. Phys. **Vol 14**, 135, 1955

Summary

A physisorbed molecular film such as N_2 adsorbed on graphite shows new phases concerning the orientation of N_2 molecules. The orientational configuration of an adsorbed monolayer is investigated by minimizing the electric quadrupole-quadrupole interaction energy with respect to the orientational parameters.
